

## ⑩公開特許公報 (A)

昭54-53002

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 03 F 7/02  
B 41 N 3/00識別記号 ②日本分類  
102 116 A 41  
116 A 424⑦内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)4月26日  
7267-2H 7267-2H  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ④改良されたオフセット印刷板用修正液

②特 願 昭52-118766

②出 願 昭52(1977)10月3日

②発明者 横井靖雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

同 千賀孝雄

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

②発明者 近藤敏郎

長岡京市開田一丁目6番6号

三菱製紙株式会社京都工場内

③出願人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6

番2号

④代理人 野田栄三

## 第 一 編 書

## 1 発明の名称

改良されたオフセット印刷板用修正液

## 2 特許請求の範囲

1) 銀画像を印刷インキ受理性として利用するオフセット印刷板の画像修正液において、分子構造中に少なくとも1つの金属銀に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能基ポリマー化合物を含むことを特徴とする改良されたオフセット印刷板用修正液

2) 金属銀に対して親和性をもつ基がメルカブト基及びメルカブト基を生成する基から選ばれる少なくとも1つである特許請求の範囲第1項記載の修正液

3) 親水性基としてポリエチレンオキサイド単位を有する多官能基ポリマー化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

4) 親水性基として水酸基、カルボキシル基、

スルホン酸基の少なくとも1つを有するポリマーを用いた特許請求の範囲第1項又は第2項記載の修正液

5) 多官能基ポリマー化合物と分子量1~15,000の数分子を組合せた特許請求の範囲第1~4項いずれか記載の修正液。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は銀画像をインキ受理性にして利用するオフセット印刷板において該オフセット印刷板上に形成された銀画像の不要な部分を親水性に変換させることにより、インキ受理性を消去するオフセット印刷板用画像修正液に関するものであり、更に詳しくは写真的に又は物理的な方法で形成されたオフセット印刷板上の銀画像の不要な部分を印刷工程における任意の段階で適宜、特定の処理液により表面を試験処理することによって特に印刷特性、基材等に何ら支障をきたすことなく完全に親水化し、インキ受理性をなくすこととに關するものである。通常、印刷分野においてこのような処理を「修正」と

呼んでいるので、以下本発明者らはそれに従う。

又、修正操作に使用する処理液のことは「修正液」、モノマー又は「オフセト」と呼ぶことにする。

本発明の特徴は、本発明の一般に記載する方法で製造された印刷版で、これに、金属塩、ゴム、ラテックス、ゼラチン、あるいは、その他の、他の墨水、ポリマーもしくは顔料などを比較的速く、比較的簡単に除去する方法、又は消しゴム、ナイフなどを用いて比較的速く、比較的簡単に顔画像を力学的に削除する方法、あるいは重ねて使用する方法、ゴム、ロム、ロム酸塩、赤血球などの酸化剤と重ね酸塩、アルカリ性セラミド、セラミド、オキシ酸塩などを含む、いわゆる顔画像の漂白液等とオフセット成膜液で処理して当該顔画像の金属塩を除去する方法である。しかしながら上記の方法では、あるいは完全に修正することが困難であったり、印刷版が修正操作の過程で再び顔画像が露出したり、ヨゴレなどにより修正操作をもたらしたり、又処理に時間がかかる、又は修正操作を低下させたり、あるいは修正液そのものの安定性が十分でなく保存中に記憶の低下をきたす等の欠点を有するばかりでなく、一般印刷を開始してから後の、つまり顔画像上にインキ皮膜を形成した後の画像消去、すなわち修正は事实上困難であった。

本発明者らは、顔画像をインキ受性として利用するオフセ

ト印刷版の不必要な顔画像の修正法として多くの試みがなされた。例えば顔画像上に親水性の顔画像を形成する方法、すなわち、金属塩、ゴム、ラテックス、ゼラチン、あるいは、その他の墨水、ポリマーもしくは顔料などを比較的速く、比較的簡単に除去する方法、又は消しゴム、ナイフなどを用いて比較的速く、比較的簡単に顔画像を力学的に削除する方法、あるいは重ねて使用する方法、ゴム、ロム、ロム酸塩、赤血球などの酸化剤と重ね酸塩、アルカリ性セラミド、セラミド、オキシ酸塩などを含む、いわゆる顔画像の漂白液等とオフセット成膜液で処理して当該顔画像の金属塩を除去する方法などである。しかしながら上記の方法では、あるいは完全に修正することが困難であったり、印刷版が修正操作の過程で再び顔画像が露出したり、ヨゴレなどにより修正操作をもたらしたり、又処理に時間がかかる、又は修正操作を低下させたり、あるいは修正液そのものの安定性が十分でなく保存中に記憶の低下をきたす等の欠点を有するばかりでなく、一般印刷を開始してから後の、つまり顔画像上にインキ皮膜を形成した後の画像消去、すなわち修正は事实上困難であった。

そのような背景から、本出願人は、特願昭47

-22496号(特公昭51-15761号)において、メルカブト又はチオニ基と親水性基(例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基など)とを同一分子内に有する化合物から成る修正液あるいは特願昭49-95957号(特開昭51-21901号)において、前述化合物に被粒子粉末を加えた修正液を提案した。このいずれの修正液とも前述した従来技術の欠点を殆んど解決した優れたものであり、確実に、かつ殆んど瞬間的な反応で顔画像を親水化することが可能であった。

しかしながら、いずれの修正液も優れた性能を有しているにも拘らず、多くの実験、経験から、欠点をも有していることがわかつってきた。それは、すなわちメルカブト化合物特有の臭気が著しいことであり、また害毒ないしは人体の腐蝕性であり、それらに益づく吸揚い易さ、作業性の低下から実用的でないことがわかつた。

従って、本発明の目的は、前述の欠点を改良し、かつ迅速・完全に画像修正が可能で、多數

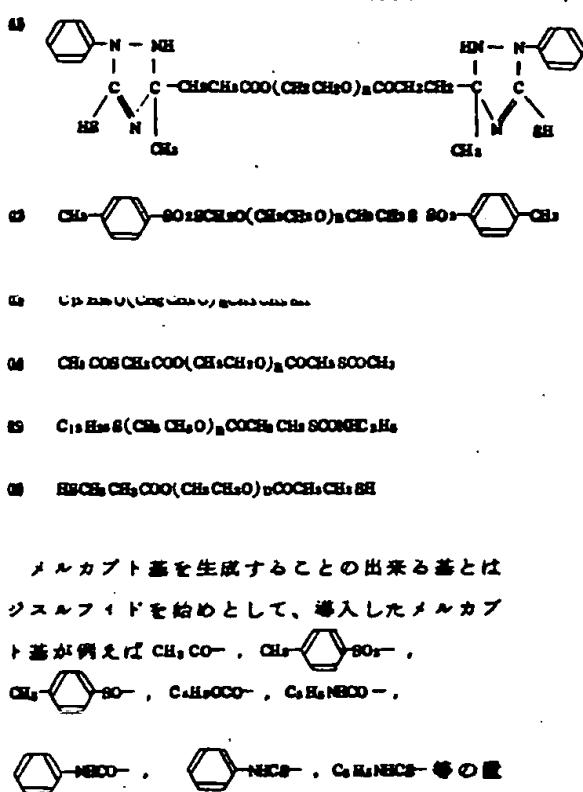
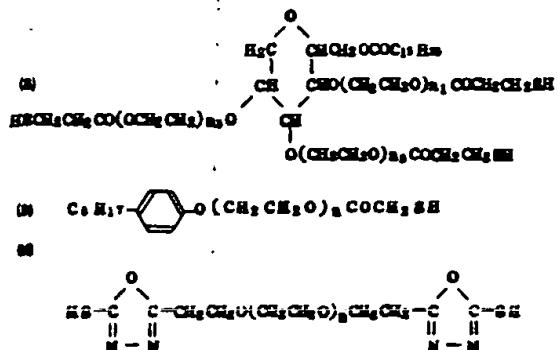
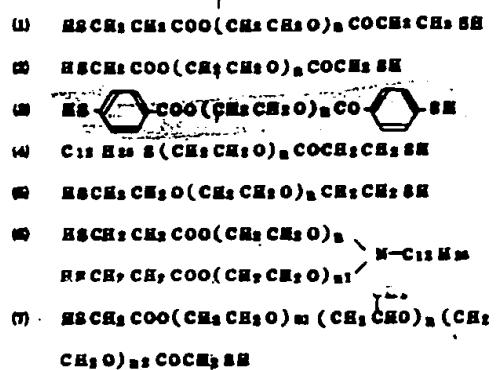
枚の印刷に於いても再び修正部が露出することなく、また長期間の保存中にも修正特性的変化のない修正液を提供することにある。

本発明のその他の目的及び特徴は、以下の説明から自ずと理解されよう。

本発明者等は、分子構造中に少なくとも1つの金属塩に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基(例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基など)とを有する多官能性ポリマー化合物を含む液で修正部分を処理することによって、上記の目的を完全に達成できるを見出した。

該多官能性ポリマー化合物としては、種々のものが使用できるが最も好ましいものは、分子構造中にメルカブト基もしくはメルカブト基を生成する基とポリエチレンオキサイド単位とを本質的に有する化合物であり、具体的には以下のようない化合物を挙げることができる。

但し、a、b、c、dは4以上の整数を表わす。



換基で置換されており、修正液中（例えば、アルカリ性条件下）或いは修正すべき金属銀表面でメルカブト基を解離生成することができる基を意味する。また、修正液の条件により、解離することができない場合においても、金属銀に強固な吸着力を有するものであれば、本発明にとっては有効な化合物ということができる。

前記例示化合物中の  $n$ 、  $n_1$ 、  $n_2$  は、原料のポリエチレングリコールの平均重合度によって決めるるのであるが、制限されることなく使用することができ、4~120あるいはそれ以上の整数を示す。しかし、本発明者等の実験によれば、印刷版の種類、印刷条件などによって異なるが、概して4~80の範囲が実用的であり、特に好ましくは、6~50の範囲である。これは本発明を限定するものではない。

これらの化合物は、ヘロゲン化銀等真感光材料の構成要素中に含有せしめて、現像性を向上させることができ特開昭51-62725号明細書において知られているものである。又、その合成法

も前記明細書に開示されている通り、例えば、ポリエチレンオキサイド単位を有する化合物を原料として下記の如き方法により容易に得ることができる。原料として使用することができるポリエチレンオキサイド単位を有する化合物としては、任意のものを用いることができるが、代表的なものとしては、例えば米国特許第1970575号、同第2205021号、同第2240472号、同第2400552号、同第2423549号、同第2441389号明細書、特公昭42-25885号、同43-3431号、同45-4130号、同45-15822号公報などに記載されているものを挙げることができる。ポリエチレンオキサイド単位を有する化合物にメルカブト基を導入する方法としては、例えば

(1) メルカブト基を有するカルボン酸、例えばチオグリコール酸、 $\beta$ -メルカブトプロピオ酸、チオサリチル酸などでエスチル化する。

(2) ポリエチレンオキサイド酸の末端をアートルエンスルホン酸などでスルホン酸エスチル

としてから水酸化ナトリウムでメルカブト基とする、などが簡便で、り、さらに  
4. アクリロニトリルを末端に附加後、カルボン酸エステルからヒドライジットに導き、J. Chem. Soc., 1952, 4811-4817 に記載の方法でメルカブト置換した4-オキサジアゾール環とする。

5. ケトンあるいはアルデヒド基を有する基を末端基に導入し、Bell, Chem. Soc. Japan, 46(7) 2215-18(1975) に記載の方法でメルカブト置換トリアジン環とする、など異項環を導入することも可能である。

その他の多官能基ポリマー化合物としては、例えば「ポバール(高分子化学刊行会・平林清著、昭和27年)」第75~77頁に記載されているポリビニルアルコール(PVA)とテオグリコール酸のエステル化合物の如く、ポリビニルアルコールとメルカブト基またはテオン基を有する各種有機酸とのエステル化合物も有効である。

上記の有機酸としては、テオグリコール酸、

また、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合物(GAF社の商品名"Quatres AM")にテオグリセロールをエステル化したもの他、本発明に於いては、親水性を有するポリマーが金属酸に対する親和性をもつ基(好ましくはメルカブト基又はテオン基)を有している種々のポリマー化合物を包含する。

これら本発明に係る多官能基ポリマー化合物の実用上の濃度範囲は0.01~10重量%で十分であり、特に好ましくは、0.05~5重量%の濃度範囲である。この適用濃度範囲は、本発明を何ら制限するものではないが、本発明の修正液の優秀性を立証する1つの要因であつて、例えば特公昭51-15761号記載の化合物、例えばテオグリコール酸などに比べて、修正すべき金属酸画像部に適用した後、印刷するまでの時間をより長くしても、安定に修正効果が維持されるという特徴をも有する。

本発明の実施において、特に好ましい態様例は、分子構造中に少なくとも1つの金属酸に対して親和性をもつ基と少なくとも1つの親水性基とを有する多官能基ポリマー化合物および特開昭51-21901号に記載されている粒子径1~15μの微粒子粉末(例えば、シリカ粉末、タレイ、炭酸カルシウム、ライススター等)から成る修正液である。これら微粒子粉末の修正液中での実質上有効な量は、2~50重量%の範囲である。

更に本発明の修正液はその他の要素として、次に示す要素を含んでいても良い。例えば、インキ皮膜の溶解除去を促進するための有機溶媒で好ましくは、水と親和性のもの、例えばメタノ

ール、エタノール、プロパンノールなどのアルコール類、アセトン、ジメチルホルムアミドなどが適当である。

又、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、グリセリン等の液を粘着にする為の接着剤、又、色素、有機あるいは無機の顔料など液を着色させる為の着色剤として含むことができるが、これらは必須の要素ではない。

本発明による修正液は、ゼラチンもしくは他のポリマー基質上に形成された銀画像、ゼラチン、ヘロゲン化銀乳剤層上に形成された銀画像あるいは現水化処理を施したプラスチック又は金属板上に形成された銀画像を利用してなるオフセクト印刷板の画像修正液としても有効であることはいうまでもない。

以下実施例に基き、本発明を具体的に記述する。

#### 実施例 1

ポリエチレンテレフタレートフィルム(100μ)ベースをゼラチン、ニトロセルロース及びバラ

特開昭54-53002(5)  
クロールフェノールを主成分とする公知の水溶液で下引処理後、この上に次の組成で調製された上塗液を塗り乾燥させて、オフセクト印刷板を得た。

0.2%硝酸銀水溶液	1.0 cc
1%臭化カリウム水溶液	1 cc
2%ホルマリン溶液	1.0 cc
0.05規定水酸化ナトリウム水溶液	10.0 cc

水で全量を20.0 ccにする。

これをあらかじめ公知の方法で銀像塗抹板等の原版により、感光ネガシートの銀画像とともにアルカリ還元剤溶液(板写現像液)にて密着処理し、オフセクト印刷板上に銀画像を得た。そして修正液として、下記第1表に示す化合物及び量を用い、各々を水で總量1.0とする修正液を調製して、上記オフセクト印刷板の修正すべき画像部を、脱脂綿にしみ込ませた該修正液で拭き処理した。

第 1 表

修正液	修 正 液	量(%)	備考
■1	偶示化合物(II)(n=10)	1.0	本発明
■2	〃(II)(n=50)	1.0	〃
■3	〃(II)(n=80)	1.0	〃
■4	〃(II)(n=10)	1.0	〃
■5	〃(II)(n=10)	1.0	〃
■6	テオグリコール酸	1.0	本発明外

かかるオフセクト印刷板を印刷機に装着後、次の組成の液(銀像塗抹液)を、たとえば脱脂綿に浸みこませて拭くなどの方法により版面にくまなく与える。

3-メルカブト-4-アセタミド-5-  
ヒペチル-1、2、4-トリアゾー  
ル  
350  
イソプロパンノール  
150cc  
水  
250cc

その後、直ちに印刷をすると、本発明の修正液■1、2、4および5は3000枚以上、■3は2000枚以上も修正部分の印刷インキによる汚

れがなく、地肌の美しい印刷物を得た。

本発明外の修正液■6は、500枚で修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

又、本発明の修正液は、過失も殆んど感じられず、作業効率を一段と向上させ、・ステンレス容器の腐蝕も認められなかつた。

#### 実施例 2

155g/m<sup>2</sup>のポリエチレン被覆紙をコロナ放電加工した後、カーボンブラックを含むゼラチン液を塗布し、更にその上にオルト増感された高コントラストのヘロゲン化銀乳剤を塗布した。この乳剤層は、硝酸銀としてのヘロゲン化銀量で平方メートル当たり15g、ゼラチン15gより基本的に構成されており、硬化剤としてホルマリン及びジメチロール尿素を含有していた。

該感光性ヘロゲン化銀乳剤含有率(実験)を40℃で5日間加温後下記の処方よりなる硬化ペラジクムゾルを塗布して、平板印刷材料を作つた。

△液

A液	塩化パラジウム	5g	95%アクリルアミド	10-△モル
	水	40ml	N-ビニルイミダゾール	△モル
B液	水	1000ml	水	480g
	イソブロピルアルコール	30g	硝酸でpH=5.4±0.1に調節	
C液	塩化ソーダ	8.6g	(△は10エタリ小量の量)	
	水	1000ml		
D液	合成ポリマー	10g	過酸化アンモニウム	4.6g
	ヘイドロキノン	2.000g	水	5380g
	10% サボニン	40ml		

△液とB液とを搅拌しながら混合し、30分間  
に純水製造用に作られたイオン交換樹脂(IEX-  
12CB、IEX-400)の入ったカラムの中を通  
し、C液を加えて全量を水で100とする。

上記C液中の合成ポリマーは、以下の合成法  
により得られたイミダゾール基2モル%、アミ  
ド基8モル%、カルボキシル基1.5モル%を  
含む平均重合度1000の合成ポリマーを使用し  
た。

#### 第1液

ルの量を調節することによって、その官能基含  
量を変化することができる。又、イソブロピル  
アルコールの量で、平均の重合度を調節し得る。  
例えば、モノマー1モルに對し、イソブロピル  
アルコール1モルで、平均重合度約500のもの  
が、又、イソブロピルアルコール0.5モルで  
は、平均重合度約1000のものが得られる。第  
3液の苛性ソーダで、アミド基を加水分解し、  
カルボキシル基を導入せしめ得る。

該平板印刷材料を像に從って露光した後、下  
記処方の版写現像液に50°Cで50秒間浸漬し、  
版写現像を行ない、引き抜いて、下記処方より  
なる停止液中に、50秒間(25°C)浸漬し、  
スタイーズして余分な液を除き、材料を大気条  
件下に乾燥した。

#### 版写現像液

水	1500ml	水	400ml	
	水酸化ナトリウム	10g	タエン酸	1g
	過酸化ナトリウム	100g	タエン酸ナトリウム	5.5g
	ヘイドロキノン	12g	2-メルカブト-5-ヘプチル-1,3,	0.5g

95%アクリルアミド	10-△モル
N-ビニルイミダゾール	△モル
水	480g
硝酸でpH=5.4±0.1に調節	
イソブロピルアルコール	30g
(△は10エタリ小量の量)	

#### 第2液

過酸化アンモニウム	4.6g
水	5380g

#### 第3液

6 残定苛性ソーダ	CF
-----------	----

第1液を、70°Cに保たれた第2液中に搅拌  
しながら30分間で滴下し、更に、40分間搅拌  
して、重合反応を完結させる。次に6残定の  
苛性ソーダ溶液(第3液)を加えて、70°Cで  
90分間加水分解を行なった後、硝酸を加えて  
中性とし、冷却した液をメタノール50ミリ  
グラム中に加えて析出した合成樹脂を漉別し、  
乾燥する。

上記の始方に於いて、N-ビニルイミダゾ

1-フェニル-3-ピラゾリドン	1g
チオ硫酸ナトリウム	10g
チオシアノ酸カリウム	5g
臭化カリウム	3g
水を加えて全量を22とする。	

#### 停止液

水	22
タエン酸	10g
タエン酸ナトリウム	5.5g

かくして得られた印刷版を、オフセット印刷  
機エー・ピー・ディック550CD(A・B・D)  
ok550CD(商品名)に接着し、処方(B)なる液  
で版面を拭いた後印刷を行なった。印刷室は  
22°C、湿度60%であった。

#### (B)

水	400ml
タエン酸	1g
タエン酸ナトリウム	5.5g
2-メルカブト-5-ヘプチル-1,3,	
5オキサジアゾール	0.5g
エチレングリコール	50ml

## 第 2 表

修正液	修 正 草	量(g)	微粒子粉末	量(g)	備 考
6.7	例示化合物Ⅳ(ア-10)	0.5	サイロイド(7A)	5	本発明
6.8	IV(ア-20)	0.5	・	5	・
6.9	・	0.5	・	5	・
6.10	IV(ア-10)	0.5	タレイ(15A)	5	・
6.11	PVAとチオグリコール酸のエステル化合物	0.5	サイロイド(7A)	5	・
6.12	α-メルカプトプロピオン酸	0.5	・	5	本発明外

・富士デビソン社製シリカ粉末(商品名サイロイド308)

その後、印刷を再開したところ、本発明の修正液6.7~11は5000枚以上も印刷インキによる汚れがなく美しい印刷物を得た。  
6.12の修正液は約1000枚を超えると修正部分の印刷インキによる汚れが発生した。

## 実施例3

実施例2の平板印刷材料および修正液6.7~12を用いて試験した。但し、無水化液(2)を

施し、50枚印刷した後に修正液で画像部を修正したが、直ちに印刷を再開することなく、一昼夜放置した。その後、印刷を開始したところ修正液6.12は修正能力が低下しており、修正部分の印刷インキによる汚れが発生したが修正液6.7~11は、依然として修正能力を維持しており、美しい印刷物を多数枚得ることができた。

一昼夜放置した本発明の修正液6.7~11のステンレス容器も腐食されることなく、また印刷中に墨塊も殆んど感じられなかった。

## 実施例4

実施例2の修正液6.11の修正液を、メタルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合物(Gantrog AH)とチオグリセロールのエステル化合物、または、セルロース硫酸エステルとチオグリコール酸の反応物に代えて、他は実施例2と全く同様に試験した結果、いずれも修正液6.11と同様な結果を得ることができた。